

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
18. November 2004 (18.11.2004)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 2004/099312 A1(51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08L 63/00,  
C08G 59/50, 59/62

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2004/050698

(22) Internationales Anmeldedatum:  
4. Mai 2004 (04.05.2004)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:  
03010131.5 5. Mai 2003 (05.05.2003) EP(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von  
US): SIKA TECHNOLOGY AG [CH/CH]; Zugerstrasse  
50, CH-6340 Baar (CH).

(72) Erfinder; und

(75) Erfinder/Anmelder (nur für US): WIGGER, Thomas  
[CH/CH]; Lielistrasse 3, CH-8904 Aesch bei Birmensdorf  
(CH).(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH,  
CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES,  
FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE,  
KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD,  
MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG,  
PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM,  
TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM,  
ZW.(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für  
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,  
GH, GM, KE, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG,  
ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU,  
TJ, TM), europäisches (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK,  
EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT,  
RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,  
GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht

Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes und der anderen Ab-  
kürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Co-  
des and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der  
PCT-Gazette verwiesen.(54) Title: EPOXY RESIN COMPOSITIONS CONTAINING MANNICH BASES, SUITABLE FOR HIGH-TEMPERATURE AP-  
PLICATIONS(54) Bezeichnung: MANNICHBASEN-ENTHALTENDE EPOXIDHARZZUSAMMENSETZUNGEN GEEIGNET ZUR  
ANWENDUNG BEI HOHEN TEMPERATUREN(57) Abstract: The invention relates to two-component epoxy resin compositions which contain at least one Mannich base in the  
hardener component and are provided with a glass transition temperature of more than 80 °C after being cured at a temperature  
ranging between 5 °C and 60 °C. The inventive two-component epoxy resin compositions are used especially as adhesives.(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft eine zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen, welche in  
der Härter-Komponente mindestens eine Mannichbase enthalten, und nach Aushärtung bei einer Temperatur zwischen 5°C und 60°C  
eine Glasumwandlungstemperatur von mehr als 80°C aufweisen. Diese zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen finden  
insbesondere Anwendungen als Klebstoffe.

WO 2004/099312 A1

5

**MANNICHBASEN-ENTHALTENDE EPOXIDHARZZUSAMMENSETZUNGEN  
GEEIGNET ZUR ANWENDUNG BEI HOHEN TEMPERATUREN**

**Technisches Gebiet**

10 Die Erfindung betrifft zweikomponentige Epoxidharzsysteme, welche durch Kalthärtung ausgehärtet werden und ohne nachfolgendes Tempem hohe Glasumwandlungstemperaturen aufweisen.

**Stand der Technik**

15 Zweikomponentige Epoxidharzsysteme sind seit langem bekannt. Die erste Komponente umfasst mindestens ein Epoxidharz, während die zweite Komponente einen Härter umfasst. Beim Mischen der zwei Komponenten reagieren Epoxidharz und Härter miteinander, was eine Vernetzung bewirkt. Auf Aminen basierende Härter sind weit verbreitet. Die Eigenschaften eines  
20 ausgehärteten Epoxidharzes hängen jedoch sehr stark von der Auswahl der eingesetzten Amine, der Applikationstemperatur und der Aushärtungstemperatur ab.

Epoxidharzsysteme werden vielfach zur Erzielung von starren Verklebungen eingesetzt. Solche Verklebungen sind vielfach strukturelle  
25 Verklebungen. Der Einsatzbereich von Verbunden, welche solche Verklebungen aufweisen, ist sehr vielfältig und umfasst sehr unterschiedliche Temperaturbereiche. Besonders für den Einsatz bei hohen Temperaturen ist die Glasumwandlungstemperatur des Klebstoffes ein äusserst wichtiger Faktor. Beim Überschreiten der Glasumwandlungstemperatur ändert der Klebstoff  
30 markant seine Eigenschaften, wodurch eine sichere und langfristige Verklebung nicht gewährleistet werden kann.

Es sind deshalb schon vermehrt Anstrengungen unternommen worden, Epoxidharzsysteme zu entwickeln, die eine hohe Glasumwandlungs-

temperatur aufweisen. Erfolgreich sind hohe Glasumwandlungstemperaturen durch hitzehärtende Epoxidharzsysteme realisiert worden. Bei hitzehärtenden Epoxidsysteme werden typischerweise Temperaturen von deutlich höher als 100°C eingesetzt. Beispielsweise kann Epoxidharz unter dem Einfluss von

5 Dicyanamid (dicy) bei Temperaturen von üblicherweise über 120°C ausgehärtet werden. Die Aushärtung bei so hohen Temperaturen ist jedoch vielfach unmöglich oder nicht erwünscht.

Weiterhin ist es bekannt, dass die Glasumwandlungstemperatur bei vielen bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen applizierten

10 Epoxidharz-Klebstoffen durch ein anschliessendes Tempem erhöht werden kann. Hierbei wird beispielsweise ein Epoxidharz-Klebstoff bei Raumtemperatur appliziert und nach dem Erreichen einer gewissen Frühfestigkeit über Nacht oder während einigen Tagen in einem Heizraum bei Temperaturen von beispielsweise 100°C gelagert. Der Erhöhung der Glasumwandlungs-

15 temperatur des Klebstoffs durch Tempern sind jedoch materialbedingt Grenzen gesetzt. Weiterhin ist es praktisch unmöglich grosse Teile oder gar Bauwerke in einen Heizraum zu verschieben oder künstlich grossflächig zu erwärmen.

Speziell beim Verkleben von grossen Bauteilen oder bei Aussenanwendungen im Hoch- und Tiefbau werden deshalb vermehrt

20 kalthärtende Klebstoffe gefordert, welche nach Mischung, Applikation und Aushärtung bei Raumtemperatur oder leicht erhöhten Temperaturen eine hohe Glasübergangstemperatur aufweisen. Auf eine zusätzliche Zuführung von künstlich erzeugter Hitze in Form einer Hitzehärtung oder als nachträgliches Tempern soll hierbei verzichtet werden.

25

#### **Darstellung der Erfindung**

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es, eine zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung zur Verfügung zu stellen, welche nach Aushärtung bei einer Temperatur zwischen 5°C und 60°C eine hohe

30 Glasumwandlungstemperatur aufweist.

Überraschenderweise wurde gefunden, dass dies durch den Einsatz von mindestens einer Mannichbase in der Härter-Komponente erreicht werden kann.

5 Mit einer solchen zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung können praxistaugliche Systeme formuliert werden, die einerseits bei Raumtemperatur aushärten und andererseits nach der Aushärtung Glasumwandlungstemperaturen von höher als 80 °C aufweisen, ohne dass ein nachträgliches Tempern nötig ist, was zur verlässlichen Verwendung dieser Epoxidharz-Zusammensetzungen auch bei höheren Temperaturen führt.

10 Die Glasumwandlungstemperatur kann auf mehrere verschiedene Arten gemessen werden. Je nach angewandter Methode können jedoch die ermittelten Werte variieren. Deshalb soll hier und im Folgenden unter ‚Glasumwandlungstemperatur‘, auch als ‚T<sub>g</sub>‘ bezeichnet, die mittels DSC aus der halben Höhe nach pr EN 12614 ermittelten Werte bezeichnen.

15

Somit ist es ermöglicht, Epoxidharz-Zusammensetzungen auch für solche Anwendungen zu verwenden, wo eine übliche Hitzehärtung oder Tempern nicht möglich oder nicht gewünscht ist.

#### 20 **Weg zur Ausführung der Erfindung**

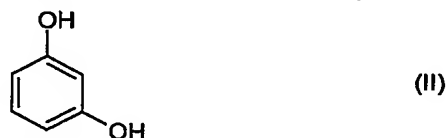
Die vorliegende Erfindung betrifft eine zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen, welche in der Härter-Komponente mindestens eine Mannichbase enthalten, und nach Aushärtung bei einer Temperatur zwischen 5°C und 60°C eine Glasumwandlungstemperatur von mehr als 80°C  
25 aufweisen.

Geeignete Mannichbasen lassen sich aus phenolischen Verbindungen, Formaldehyd, und Polyaminen herstellen.

30 Als phenolische Verbindungen sind insbesondere solche geeignet, welche an o- und / oder p-Stellung zur Phenolgruppe unsubstituierte Positionen aufweisen. Beispiele hierfür sind Hydroxynaphtaline, Polyhydroxynaphtaline, Alkylphenole, Dialkylphenole, verbrückte Phenole, wie

beispielsweise Tetrahydronaphtole. Auch polyphenolische Verbindungen, sowohl einkernige als auch mehrkernige, sind mitumfasst. Beispiele für solche polyphenolische Verbindungen sind Brenzkatechin, Resorcin, Pyrogallol, Phloroglucin, Bisphenol-A, Bisphenol-F.

- 5 Insbesondere als geeignete Mannichbasen haben sich gezeigt, zu deren Herstellung eine phenolische Verbindung der Formel (I) oder (II)



sowie Formaldehyd und mindestens ein Polyamin verwendet werden, wobei R¹ hierbei H oder CH<sub>3</sub> darstellen.

- 10 Als besonders bevorzugt gilt m-Kresol, wo in Formel (I) R¹ ein Wasserstoffatom darstellt.

- Formaldehyd kann in dem Fachmann üblicherweise bekannten Formen direkt oder aus formaldehydabspaltenden Verbindungen zur Anwendung kommen. Bevorzugt ist Formaldehyd in Form als para-  
15 Formaldehyd oder als Formalin-Lösung. Besonders bevorzugt ist Formalin-Lösung.

- Unter ‚Polyamin‘ wird eine Verbindung verstanden, welche zwei oder mehrere primäre Aminogruppen aufweist. Solche Polyamine sind dem  
20 Fachmann auf dem Gebiet der Epoxid- und Polyurethan-Chemie als Vernetzungsmittel bekannt. Besonders geeignet sind:

- Aliphatische Polyamine wie Ethylendiamin, 1,2- und 1,3-Propandiamin, 2-Methyl-1,2-propandiamin, 2,2-Dimethyl-1,3-propandiamin, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, 1,5-Diamino-2-  
25 methylpentan (MPMD), 1,6-Hexandiamin, 2,2,4- und 2,4,4-

Trimethylhexamethyldiamin, 1,7-Heptandiamin, 1,8-Octandiamin, 4-Aminomethyl-1,8-octandiamin, Methyl-bis-(3-aminopropyl)amin, 1,3-Diaminopentan (DAMP), 2,5-Dimethyl-1,6-hexamethyldiamin, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethyldiamin), Tetraethylenpentamin, Pentamethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentamin, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

-cycloaliphatische Polyamine wie 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan (DCH), Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan (PACM), Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-ethylcyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3,5-dimethylcyclohexyl)-methan, 1-Amino-3-aminomethyl-3,5,5-trimethylcyclohexan (= Isophorondiamin oder IPDA), 2- und 4-Methyl-1,3-diaminocyclohexan, 1,3- und 1,4-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, 1,3-2,5(2,6)-Bis-(aminomethyl)-bicyclo[2.2.1]heptan (NBDA, hergestellt von Mitsui Chemicals), 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan, 3,9-Bis-(3-aminopropyl)-2,4,8,10-tetraoxaspiro[5.5]undecan, 1,3- und 1,4-Xylyldiamin, Octahydro-4,7-methano-indene-2,5-diamin, Octahydro-4,7-methano-indene-1,6-diamin, Ethergruppen-haltige aliphatische Polyamine wie Bis-(2-aminoethyl)ether, und höhere Oligomere davon, sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

-aromatische Amine wie Toluyldiamin, Phenylldiamin, 4,4 -methyldianilin (MDA) sowie Mischungen der vorgenannten Polyamine.

Bevorzugt sind Polyamine ausgewählt aus der Gruppe umfassend DAMP, IPDA, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, MPMD, 1,3-Xylyldiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethyldiamin), Tetraethylenpentamin, Pentamethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentamin, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan sowie Mischungen davon.

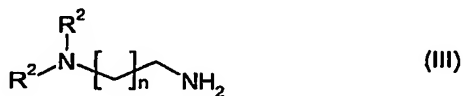
Besonders bevorzugt sind die Polyamine ausgewählt aus der Gruppe umfassend 1,3-Xylylendiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylen-triamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethylendiamin), Tetraethylen-pentamin, IPDA, 1,2-Diaminocyclohexan, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin  
5 sowie Mischungen davon.

Selbstverständlich sind auch Mischungen solcher Polyamine mit anderen Polyaminen oder anderen Aminen möglich.

10

Mannichbasen lassen sich aus phenolischen Verbindungen, Formaldehyd, und Polyaminen herstellen. Die Herstellung von Mannichbasen ist nach üblichen Verfahren möglich.

Es hat sich gezeigt, dass ein zweistufiges Herstellverfahren von Vorteil  
15 ist. Hierbei werden in einer ersten Stufe die phenolische Verbindung, insbesondere eine phenolische Verbindung der Formel (I) oder (II), mit Formaldehyd unter Einfluss einer Base zur Reaktion gebracht. Diese Base kann ein tertiäres Amin, Alkalihydroxid, Erdalkalihydroxid oder Mischungen davon sein. Besonders geeignet sind tertiäre Amine, insbesondere tertiäre  
20 Amine, die zusätzlich noch primäre Aminogruppen aufweisen, wie beispielsweise 1-(2-Aminoethyl)-piperazin. Bevorzugt sind tertiäre Amine der Formel (III), in welchen die Reste  $R^2$  ein  $C_1$ - $C_6$ -Alkyl darstellen und  $n = 1, 2$ , oder 3 bedeuten.



25

Als  $R^2$  bevorzugt ist  $R^2 = \text{Methyl oder Ethyl}$ , insbesondere  $R^2 = \text{Methyl}$ .  
Als  $n$  bevorzugt ist  $n = 2$ .

Vorteilhaft wird in der ersten Stufe der Formaldehyd zu einer Mischung  
30 der phenolischen Komponente und der Base, insbesondere zu einer Mischung

der phenolischen Verbindung der Formel (I) oder (II) und einem tertiären Amins, zugegeben. Die Zugabe ist vorteilhaft derart gestaltet, dass unter Kühlung der ebenfalls gekühlte Formaldehyd langsam zu gegeben wird, so dass nur ein geringfügiger Temperaturanstieg festgestellt wird.

5

In einer zweiten Stufe wird eine Umsetzung mit mindestens einem Polyamin durchgeführt. Vorteilhaft wird in der zweiten Stufe langsam das aus der ersten Stufe resultierende Produkt zum Polyamin zugegeben.

10

Dem Fachmann ist klar, dass bei dieser Art von Umsetzung in geringem Masse auch noch nicht reagierte Bestandteile im Endprodukt vorhanden sein können.

Unter gewissen Bedingungen führen jedoch auch einstufige Verfahren, in welchen phenolische Komponente, Formaldehyd und Polyamin zur Reaktion gebracht werden zu Mannichbasen, die in erfindungsgemässen Epoxidharz-Zusammensetzungen verwendet werden können.

Die Mannichbase weist nebst sekundären Aminogruppen auch primäre Aminogruppen auf.

Die Mannichbase weist vorteilhaft keinen oder zumindest einen kleinen Anteil an mehrkernigen Oligomeren auf. Bevorzugt ist der Oligomerenanteil kleiner als 20 Gewichts-%, insbesondere kleiner als 10 Gewichts-% bezogen auf das Gewicht der Mannichbase.

Weiterhin vorteilhaft ist, wenn die Mannichbase weniger als 1 Gewichts-%, insbesondere weniger als 0.5 Gewichts-%, bevorzugt weniger als 0.1 Gewichts-%, an nicht reagierter phenolischer Verbindung bezogen auf das Gewicht der Mannichbase aufweist.



Die Mannichbase weist vorteilhaft eine niedrige Viskosität auf. Für die Formulierung von Klebstoffen sind insbesondere geeignet Viskositäten 200 bis 1000 mPas, insbesondere zwischen 200 und 700 mPas.

5 Die beschriebene Mannichbase ist ein Bestandteil der Härterkomponente einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung. Sie kann alleine oder in Verbindung mit anderen in Härter-Komponenten für zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzungen üblichen Bestandteilen  
10 vermischt vorkommen. Insbesondere geeignet sind hierfür andere Amine, insbesondere Polyamine, adduktierte Amin-Härter, Beschleuniger, Zusatzstoffe wie Additive, Pigmente und Füllstoffe. Als Beschleuniger bevorzugt sind Tris-(2,4,6-dimethylaminomethyl)-phenol und Aminoethylpiperazin. Auch Extender oder Verdünner sind möglich, allerdings ist in diesen Fällen stark darauf zu  
15 achten, dass die dadurch verursachte Erniedrigung der Glasumwandlungstemperatur nicht so gross ausfällt, dass die Glasumwandlungstemperatur der ausgehärteten Epoxidharz-Zusammensetzung tiefer als die geplante Gebrauchstemperatur des Epoxidsystems zu liegen kommt.

Die Herstellung einer solchen Härterkomponente kann auf üblichen Rührwerken erfolgen.

20

Die erfindungsgemässe zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung weist eine Harzkomponente auf. Diese Harzkomponente umfasst Epoxidharze. Epoxidharze sind die dem Epoxidharz-Fachmann bekannten Epoxidharze, besonders die Epoxidharze auf Basis von Diglycidylether von  
25 Bisphenol-A, Bisphenol-F und Bisphenol-A/F-Mischungen. Neben den Flüssigharzen sind besonders die Festharze von grosser Wichtigkeit. Von besonderem Interesse sind Novolak-Harze. Des weiteren sind Reaktivverdünner übliche Bestandteile der Harzkomponente. Bevorzugt sind Reaktivverdünner mit zwei oder mehreren, insbesondere zwei oder drei, Glycidylgruppen.  
30 Des weiteren geeignete Reaktivverdünner sind N-Glycidylether, welche als Reaktionsprodukt aus Epichlorhydrin und Aminen hergestellt werden können. Für diese Umsetzung geeignete Amine sind Anilin, m-Xylylendiamin (MXDA), 4,4 -Methylenedianilin (MDA), oder Bis(4-methylaminophenyl)methan.

Insbesondere als N-Glycidylether geeignet sind p-Hydroxyaminobenzol-Triglycidyladdukt, MXDA-Tetraglycidyladdukt, MDA-Tetraglycidyladdukt.

Weitere Bestandteile können Extender, Verdünner, Beschleuniger, Zusatzstoffe wie Additive, Pigmente und Füllstoffe darstellen. Bei der Verwendung von Reaktivverdünnern, Extendern und Verdünnern ist stark darauf zu achten, dass die dadurch verursachte Erniedrigung der Glasumwandlungstemperatur nicht so gross ausfällt, dass die Glasumwandlungstemperatur der ausgehärteten Epoxidharz-Zusammensetzung tiefer als die geplante Gebrauchstemperatur des Epoxidsystems zu liegen kommt.

Die Herstellung einer solchen Epoxidharz-Komponente kann auf üblichen Rührwerken erfolgen.

Das Mischungsverhältnis von Epoxidharz-Komponente und Härter-Komponente ist vorteilhaft derart zu wählen, dass in der dem Fachmann bekannten Art und Weise Epoxid- und Amin-Gruppen stöchiometrisch miteinander reagieren. Es kann aber auch von diesem Verhältnis abgewichen werden und unter Umständen bis etwa 20% unter- oder überhärtet werden.

Die Mischung der zwei Komponenten kann manuell oder maschinell erfolgen. Ungefüllte Systeme oder leicht pastöse Systeme können einfach mit Rührer oder Mischgeräten wie 2C-Kartuschenpistolen oder mit Pumpen in Kombination mit Statikmischern oder dynamischen Mischern gemischt werden. Hochgefüllte Systeme werden vorteilhaft mittels Rührer von Hand oder Rührwerk gemischt.

Die erfindungsgemässe zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung lässt sich vielseitig einsetzen. So ist ein Einsatz als Beschichtung, Lack, Belag oder Dicht- oder Klebstoff möglich. Insbesondere die Verwendung als Klebstoff ist von besonderem Interesse. Als besonders bevorzugt gilt die Verwendung als Klebstoff für die Anwendung im Hoch- oder Tiefbau. Besonders wichtig ist die Verwendung als Klebstoff zur statischer

Verstärkung eingesetzt. Als wichtige Anwendung ist der Einsatz als struktureller Klebstoff.

Für die Verwendung als Klebstoff wird die zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemischt und zumindest auf eine  
5 Feststoffoberfläche appliziert und anschliessend mit einer weiteren Feststoffoberfläche kontaktiert. Es ist auch möglich, dass der Klebstoff in einen Spalt eingepresst wird und dort aushärtet. Nach dem Aushärten der Epoxidharz-Zusammensetzung kann ein so hergestellte Verklebung belastet werden. Bis zum Erreichen der maximalen Festigkeit können durchaus einige  
10 Wochen verstreichen.

Es wurde weiterhin gefunden, dass diese Systeme längere Topfzeiten aufweisen als bekannte Mannichbasen, welche aus Phenol, p-tert.-Butylphenol, Nonylphenol und/oder Bisphenol-A sowie Polyaminen mittels konventioneller Technik hergestellt werden.

15

Die zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung wird gemischt und appliziert. Sie kann kaltgehärtet werden, d.h. bei Temperaturen zwischen 5°C und 60 °C ausgehärtet werden. Vorteilhaft werden die Komponenten ebenfalls bei Temperaturen zwischen 5 und 60 °C gemischt und appliziert.

20 Diese Temperaturen beschreiben die Umgebungstemperaturen, bei denen ein Klebstoff üblicherweise, vor allem im Hoch- und Tiefbau, appliziert und ausgehärtet wird. Besonders wichtig ist der Bereich zwischen 10°C und 50°C, insbesondere der Bereich zwischen 10°C und 30°C. Die Applikation bei Temperaturen im Bereich der Raumtemperatur ist besonders häufig. Für die  
25 Eigenschaften des ausgehärteten Epoxidharz-Zusammensetzung ist vor allem die Aushärtetemperatur relevant. Deshalb ist eine Aushärtung bei einer Temperatur zwischen 10°C und 50°C, insbesondere zwischen 10°C und 30°C, bevorzugt.

Der Verzicht von künstlich zugeführter Wärme reduziert Applikations-  
30 sowie Fertigungskosten. Grossflächige Objekte können zudem mit üblichen Mitteln nur schwer bis gar nicht künstlich erwärmt werden. Das Wegfallen der Notwendigkeit einer solchen künstlich erzeugten grossflächigen Erwärmung

lässt erst Anwendungen auf grossen Objekten zu, wie sie im Hoch- oder Tiefbau üblich sind.

- Bei Temperaturen von tiefer als 5 °C ist eine genügend gute
- 5 Aushärtung nicht gewährleistet. Beim Einsatz von Temperaturen von höher als 60°C wird der Einsatz von künstlicher Wärmequellen benötigt. Dem Fachmann ist klar, dass das Mischen, die Applikation sowie das Aushärten auch bei höheren Temperaturen möglich sind. Die allenfalls dafür notwendigen Anpassungen von Topfzeit und Viskositäten können durch dem Fachmann
- 10 bekannten Techniken erreicht werden. Ebenso kann ein nachfolgendes Tempern durchgeführt werden. Auch in diesen Fällen sind Glasumwandlungstemperaturen von höher als 80°C realisierbar. Dem Fachmann ist ebenfalls klar, dass die ausgehärtete zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung nicht zwingendermassen bei höheren
- 15 Gebrauchstemperaturen eingesetzt werden muss. Eine solche kaltgehärtete zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung kann durchaus bei Raumtemperatur eingesetzt werden.

- Typischerweise werden die erfindungsgemässen zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen bei Raumtemperatur oder bei leicht erhöhter
- 20 Temperatur gemischt, appliziert und anschliessend bei dieser Umgebungstemperatur ausgehärtet. Nach Aushärtung kann beim Gebrauch des gehärteten Epoxidharzes die Temperatur bis nahe an die Glasumwandlungstemperatur gelangen, ohne dass die mechanischen Eigenschaften zu stark negativ beeinflusst werden. Insbesondere bei der
- 25 Verwendung des Epoxidharz-Zusammensetzung als Klebstoff darf bei der Gebrauchstemperatur die Kraftübertragung zwischen den Klebpartnern nicht markant beeinträchtigt werden oder ein Versagen der Haftung oder ein Kriechen des Klebstoffs auftreten.

- 30 Die erfindungsgemässen zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzungen weisen nach der Aushärtung eine Glasumwandlungstemperatur von über 80°C, vorzugsweise über 100°C, insbesondere im Bereich zwischen 100°C und 150°C, auf.

Beispielsweise kann eine erfindungsgemäße zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung als Klebstoff für das Verkleben von faserverstärkten Composites eingesetzt werden. Ein illustrierendes Beispiel  
5 hierfür ist das Verkleben von Kohlenfaser-Lamellen beim Verstärken von Bauwerken, wie Brücken.

Weiterhin können erfindungsgemäße zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzungen als Kunststoffmatrix für die Herstellung von faserverstärkten Composites eingesetzt werden. So lassen sich beispielsweise  
10 Kohlen- oder Glasfasern in eine zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung einbetten und können im ausgehärteten Zustand als Faser-Composite, beispielsweise in Form einer Lamelle, zum Einsatz kommen.

Ebenso können beispielsweise Fasergewebe oder -gelege mittels einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung auf ein Bauwerk  
15 appliziert werden, und dort mit dem Bauwerk zusammen ein faserverstärktes Composite bilden.

#### Beispiele

20 Die im Folgenden genannten Beispiele dienen zur Veranschaulichung der Erfindung

#### Beispiel einer zweistufigen Mannichbasenherstellung

##### Herstellung 1. Stufe

25 86.4g m-Kresol wurde in einem Glaskolben vorgelegt und mit 81.3 g 1,3-N,N-Dimethylaminopropylamin versetzt. Das Gemisch wurde auf 20°C gekühlt und dann wurde langsam und unter Kühlung 197 g kalte Formalinlösung (36.5 % in Wasser) zugetropft. Es trat eine deutliche Wärmetönung auf. Die Innentemperatur wurde zwischen 40°C und 45°C  
30 gehalten. Nach der Beendigung der Zugabe wurde noch während 1 Stunden bei 40 – 45°C gerührt.

### Herstellung 2. Stufe

Das in Tabelle 1 angegebene Polyamin wurde im Reaktor bei RT unter Stickstoff vorgelegt, auf 80°C erwärmt und das aus der ersten Stufe resultierende Zwischenprodukt unter Rühren langsam zugegossen. Es trat eine milde Wärmetönung auf. Unter Stickstoff wurde aufgeheizt auf ca. 110°C und gleichzeitig das Reaktionswasser unter Normaldruck abdestilliert. Nach 80% der theoretischen Menge Reaktionswasser wurde Vakuum angelegt und bis zur theoretischen Wassermenge abdestilliert.

### Beispiel einer einstufigen Mannichbasenherstellung

342 g 1,2 Diaminocyclohexan (DCH), 129 g Aminoethylpiperazin, sowie 122 g 3,5-Xylenol wurden vorgelegt. Unter Kühlung wurde bei einer Temperatur von 20 bis 30°C 197 g kalte Formalinlösung (36.5 % in Wasser) zuge tropft. Es trat eine erhebliche Wärmetönung auf. Unter Stickstoff wurde aufgeheizt auf ca. 110°C und gleichzeitig das Reaktionswasser unter Normaldruck abdestilliert. Nach 80% der theoretischen Menge Reaktionswasser wurde Vakuum angelegt und bis zur theoretischen Wassermenge abdestilliert.

Bezeichnung	Polyamin	Eingesetzte Menge Polyamin in 2 stufiger Herstellung (g)	Viskosität (mPas)
<b>MB1</b>	DETA	330	288
<b>MB2</b>	Laromin C260	638	14180
<b>MB3</b>	DCH	306	466
<b>MB4</b>	IPD	457	3272
<b>MB5</b>	MXDA	365	772
<b>Ref. 1</b>	Laromin C260	-	151
<b>Ref. 2</b>	IPD	-	19

Tabelle 1 Mannichbasen und Referenzen.

20

Tabelle 1 zeigt die Eigenschaften der auf Raumtemperatur abgekühlten Mannichbasen. Die angegebenen Viskositäten beziehen sich auf eine Abmischung mit 5 Gew.-% Beschleuniger Tris-(2,4,6-dimethylamino-

methyl)-phenol (Araldite HY-960, Vantico). Die Viskosität wurde als Rotationsviskosimetrie mittels Rheomat (Kegel/Platte) nach DIN EN ISO 3219 bestimmt. **Ref.1** und **Ref. 2.**, als Vergleich, sind keine Mannichbasen, sondern Amine.

- 5           Tabelle 2 zeigt die Eigenschaften von zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzungen. Die Epoxidharz-Komponente stellte hierbei jeweils eine Mischung bestehend aus 85% Bisphenol-A-Diglydiylether (kommerziell erhältlich von Vantico als Araldite GY-250) und 15% Trimethylolpropan-Triglycidylether dar. Zusammensetzungen wurden bei 20 bis 23°C und 50%
- 10   relativer Luftfeuchtigkeit wurden mit einem Härter bestehend aus der 95 Gew.-% Mannichbase oder Polyamin und 5 Gew. % Tris-(2,4,6-dimethylamino-methyl)-phenol (Araldite HY-960, Vantico) stöchiometrisch in Bezug Amin-H-/Epoxygruppen gemischt und während 7 Tagen bei diesen Bedingungen ausgehärtet.

15

Bezeichnung	Topfzeit	Tg (°C)
<b>MB1</b>	20min	103
<b>MB2</b>	1h 54min	105
<b>MB3</b>	47min	128
<b>MB4</b>	48min	122
<b>MB5</b>	27min	109
<b>Ref. 1</b>	4h 49min	59
<b>Ref. 2</b>	1h 37min	73

Tabelle 2   Eigenschaften der Zusammensetzungen.

Die Topfzeit wurde von einer 100g- Mischung in einem isolierten zylindrischen Becher bei 23°C mittels Geltimer bestimmt.

- Die Glasumwandlungstemperatur (Tg) wurde gemäss EN 12614
- 20   mittels DSC ermittelt. Hierzu wurde die ausgehärtete Probe zuerst auf +5°C gekühlt und anschliessend mit einer Heizrate von 10K / Minute auf 160°C (Relaxation des Polymergefüges) in einem ersten Durchlauf erhitzt. Danach wurde die Probe mit 50K / Minute auf +5°C gekühlt und bei 5°C während für 10 Minuten gehalten und in einem zweiten Durchlauf mit einer Heizrate von 10K /

Minute auf 160°C erhitzt. Aus dem Messdiagramm des zweiten Durchlaufs wurde die Glasumwandlungstemperatur (T<sub>g</sub>) aus der halben Höhe ermittelt.

Tabellen 1 und 2 zeigen, dass die Mannichbasen hergestellt werden können, die einerseits eine niedrige Viskosität aufweisen und andererseits dass mit solchen Mannichbasen enthaltenden Zusammensetzungen, im Gegensatz zu bekannten kalthärtenden Polyaminen (*Ref. 1* und *Ref. 2*), höhere Glasumwandlungstemperaturen erreicht werden können.

Tabelle 3 zeigt Härter, welche eine Abmischung von Mannichbasen mit Polyaminen darstellen.

Bezeichnung	Mannichbasen-Polyamin-Mischung	Verhältnis Mannichbase/Polyamin w:w	Viskosität (mPas)*
<b>MB6</b>	<b>MB1/DETA</b>	1:1	51
<b>MB7</b>	<b>MB3/DETA</b>	1:1	29
<b>MB8</b>	<b>MB1/DCH</b>	1:1	30

Tabelle 3 Eigenschaften von Mannichbasen/Polyamin-Abmischungen.

\* Bestimmt als Abmischung mit 5 Gew.-% Beschleuniger Tris-(2,4,6-dimethylaminomethyl)-phenol (Araldite HY-960, Vantico)

Tabelle 4 zeigt die Eigenschaften von zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzungen enthaltend Mannichbasen/Polyamin-Härter aus Tabelle 3. Die zur Ermittlung dieser Werte verwendeten Methode wurden bereits beschrieben.



Bezeichnung	Topfzeit	Tg (°C)
<b>MB6</b>	32 min	98
<b>MB7</b>	27 min	110
<b>MB8</b>	55 min	108
<b>Ref. 1</b>	4h 49min	59
<b>Ref.2</b>	1h 37min	73

Tabelle 4 Eigenschaften von Mannichbasen/Polyamin-Abmischungen enthaltenden Zusammensetzungen.

Tabellen 4 und 5 zeigen, dass auch Abmischungen von Mannichbasen mit Polyaminen mit den gewünschten Eigenschaften führen. Es ist jedoch ersichtlich, dass die Abmischung von Polyaminen zu einer Absenkung der Glasumwandlungstemperatur führt. Deshalb sind Menge und Art des zugebenen Polyamins zu beachten.

Tabelle 5 zeigt die Eigenschaften der Mannichbasen, welche gemäss einem ein- oder zweistufigem Verfahren hergestellt wurden, beziehungsweise die Eigenschaften einer diesen enthaltenden zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung. Die zur Ermittlung dieser Werte verwendeten Methode wurden bereits beschrieben

Bezeichnung	Stufen	Polyamin	Phenolische Verbindung	Viskosität * (mPas)	Tg
<b>MB3</b>	2	DCH	m-Kresol	466	128
<b>MB9</b>	2	DCH	3,5-Xylenol	497	125
<b>MB10</b>	1	DCH	3,5-Xylenol	2036	93

Tabelle 5 Vergleich von ein- und zweistufigem Herstellverfahren.

\* Bestimmt als Abmischung mit 5 Gew.-% Beschleuniger Tris-(2,4,6-dimethylaminomethyl)-phenol (Araldite HY-960, Vantico)

Aus Tabelle 5 ist ersichtlich, dass sowohl ein- als auch zweistufige Verfahren zu geeigneten Mannichbasen beziehungsweise zu geeigneten

Zusammensetzungen führen, dass aber das zweistufige Verfahren vorteilhaft, sowohl in der Viskosität als auch der Glasumwandlungstemperatur ist.

#### Beispiele: Verwendung als Klebstoff

- 5 Es wurden die folgenden, in Tabelle 6 angegebenen, Härterkomponenten hergestellt. Diese wurden zusammen mit der bereits beschriebenen Epoxidharz-Komponente ausgehärtet. Im Falle der gefüllten Komponente wurde zur Aushärtung in **Bsp. 4** ebenfalls eine gefüllte Harzkomponente verwendet, die aus 25 Gew.-% Harz, 60 Gew.-% Quarzsand  
10 sowie 15 Gew.-% Quarzmehl bestand.

Die Zugfestigkeit wurde an Prüfkörpern, welche bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit während 7 Tagen ausgehärtet wurden, nach ISO 527 mit einer Zuggeschwindigkeit von 5 mm/min bestimmt.

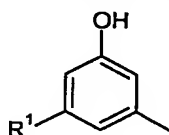
- 15 Die Stahlhaftung wurde auf verklebten Stahlprüfkörpern, welche bei 23°C und 50 % relativer Luftfeuchtigkeit während 7 Tagen ausgehärtet wurden, nach ISO 4624 mit 100 N/s bestimmt.

	<b>Bsp.1</b>	<b>Bsp.2</b>	<b>Bsp.3</b>	<b>Bsp.4</b>
Härterkomponente				
<b>MB1</b> (Gew.-%)	95	-	-	-
<b>MB6</b> (Gew.-%)	-	-	-	21
<b>MB7</b> (Gew.-%)	-	95	-	-
<b>MB8</b> (Gew.-%)	-	-	95	-
Tris-(2,4,6-dimethylamino-methyl)-phenol (Gew.-%)	5	5	5	-
Quarzsand (Gew.-%)	-	-	-	32
Quarzmehl (Gew.-%)	-	-	-	47
Zugfestigkeit (MPa)	31	41	10	25
Stahlhaftung (MPa)				39
Tg (°C)	101	110	108	100

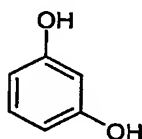
Tabelle 6 Zusammensetzungen als Klebstoff.

**Patentansprüche**

1. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung, dadurch gekennzeichnet, dass sie in der Härter-Komponente mindestens eine Mannichbase enthält und nach Aushärtung bei einer Temperatur zwischen 5°C und 60°C eine Glasumwandlungstemperatur von mehr als 80°C aufweist.
2. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung der Mannichbase eine phenolische Verbindung der Formel (I) oder (II)



(I)



(II)

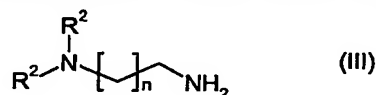
mit R<sup>1</sup> = H oder CH<sub>3</sub>,

sowie Formaldehyd und mindestens ein Polyamin verwendet werden.

3. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 1 oder Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung der Mannichbase eine phenolische Verbindung der Formel (I) mit R<sup>1</sup> = H verwendet wird.
4. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass für die Herstellung der Mannichbase in einer ersten Stufe mindestens eine phenolische Verbindung der Formel (I) oder (II) mit Formaldehyd in

Gegenwart eines tertiären Amins zur Reaktion gebracht wird und in einer darauf folgenden Stufe mit mindestens einem Polyamin umgesetzt wird.

5. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, dass das tertiäre Amin die Formel (III) aufweist



mit  $\text{R}^2 = \text{C}_1\text{-C}_6\text{-Alkyl}$  und  $n = 1, 2, \text{ oder } 3$ .

6. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Mannichbase nebst sekundären auch primäre Aminogruppen aufweist.
7. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend DAMP, IPDA, 1,3- und 1,4-Diaminocyclohexan, 1,2-Diaminocyclohexan, 1,3- und 1,4-Butandiamin, 1,3- und 1,5-Pentandiamin, MPMD, 1,3-Xylylendiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethylendiamin), Tetraethylenpentamin, Pentamethylenhexamin, Dipropylentriamin, Tripropylentetramin, Tetrapropylenpentamin, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin, Bis-(4-aminocyclohexyl)-methan, Bis-(4-amino-3-methylcyclohexyl)-methan, 3(4),8(9)-Bis-(aminomethyl)-tricyclo[5.2.1.0<sup>2,6</sup>]decan sowie Mischungen davon.
8. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Polyamin ausgewählt ist aus der Gruppe umfassend 1,3-Xylylendiamin, 1,3-Bis-(aminomethyl)cyclohexan, Diethylentriamin, Triethylentetramin (3,6-Diaza-octamethylendiamin), Tetraethylenpentamin, IPDA, 1,2-Diaminocyclohexan, 4,7-Diaza-decamethylen-1,10-diamin sowie Mischungen davon.

- 5 9. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Aushärtung bei einer Temperatur zwischen 10°C und 50°C, insbesondere zwischen 10°C und 30°C erfolgt.
- 10 10. Zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass nach Aushärtung die Glasumwandlungstemperatur über 100°C liegt, insbesondere zwischen 100°C und 150 °C liegt.
11. Verwendung einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 als Klebstoff.
- 15 12. Verwendung einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff zur strukturellen Verstärkung eingesetzt wird.
- 20 13. Verwendung einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, dass der Klebstoff für das Verkleben von faserverstärkten Composites mit Bauwerken verwendet wird.
- 25 14. Verwendung einer zweikomponentigen Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 als Kunststoff-Matrix für die Herstellung von faserverstärkten Composites.
- 30 15. Faserverstärkte Composites, dadurch gekennzeichnet, dass zu ihrer Herstellung eine zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10 verwendet wird.

16. Verfahren zum Verkleben, dadurch gekennzeichnet, dass eine  
zweikomponentige Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der  
Ansprüche 1 bis 10 auf mindestens eine Festkörperoberfläche  
5 angebracht wird und anschliessend mit mindestens einer weiteren  
Festkörperoberfläche kontaktiert wird.
17. Ausgehärtete Produkte, welche aus einer zweikomponentigen  
Epoxidharz-Zusammensetzung gemäss einem der Ansprüche 1 bis 10  
10 erhalten wurden.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/050698

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08L63/00 C08G59/50 C08G59/62

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
IPC 7 C08L C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 2002/019463 A1 (SCHERZER WOLFGANG ET AL) 14 February 2002 (2002-02-14) paragraphs '0026! - '0032!, '0043!; claims 1,3	1-17
X	US 2001/034409 A1 (SCHERZER WOLFGANG ET AL) 25 October 2001 (2001-10-25) paragraphs '0009! - '0020!, '0025! - '0027!, '0055!, '0059!; claims 1,6-8	1-17
X	US 6 465 601 B1 (WIESENDANGER ROLF ET AL) 15 October 2002 (2002-10-15) column 1, line 39 - column 2, line 45; claims 1-3; example 1; table 2	1-17
	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

### \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \* & \* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

20 August 2004

Date of mailing of the international search report

02/09/2004

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Zeslawski, W

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/050698

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 00/01659 A (CIBA SC HOLDING AG) 13 January 2000 (2000-01-13) page 8, line 12 - page 11, line 2; claims 17,18	1,4,6, 9-17
X	----- US 5 783 644 A (ANDO KAZUHIKO ET AL) 21 July 1998 (1998-07-21) page 1, lines 9,10 column 2, line 9 - column 3, line 7 column 11, line 24 - column 13, line 55 column 15, line 26 - line 45; claim 1; tables 1,2,4	1-17
A	----- US 4 129 556 A (ZONDLER HELMUT ET AL) 12 December 1978 (1978-12-12) the whole document	1-17
A	----- US 4 698 401 A (KLEIN DIETER H ET AL) 6 October 1987 (1987-10-06) the whole document	1-17
	-----	



## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/EP2004/050698

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2002019463	A1	14-02-2002	EP 1170317 A1 JP 2002037862 A	09-01-2002 06-02-2002
US 2001034409	A1	25-10-2001	DE 10014655 A1 AT 265484 T AU 5828501 A CA 2402454 A1 CN 1419573 T DE 60103042 D1 WO 0172869 A2 EP 1268603 A2 JP 2003528952 T	04-10-2001 15-05-2004 08-10-2001 04-10-2001 21-05-2003 03-06-2004 04-10-2001 02-01-2003 30-09-2003
US 6465601	B1	15-10-2002	AT 235526 T BR 9913665 A CN 1127531 B DE 59904762 D1 DK 1114076 T3 WO 0015687 A1 EP 1114076 A1 ES 2193746 T3 JP 2002524629 T PT 1114076 T	15-04-2003 05-06-2001 12-11-2003 30-04-2003 07-07-2003 23-03-2000 11-07-2001 01-11-2003 06-08-2002 31-07-2003
WO 0001659	A	13-01-2000	AU 755205 B2 AU 4775599 A BR 9911692 A CN 1307557 T DE 69911775 D1 DE 69911775 T2 WO 0001659 A1 EP 1091926 A1 ES 2207246 T3 JP 2002519480 T US 6262148 B1	05-12-2002 24-01-2000 20-03-2001 08-08-2001 06-11-2003 06-05-2004 13-01-2000 18-04-2001 16-05-2004 02-07-2002 17-07-2001
US 5783644	A	21-07-1998	JP 9040759 A DE 69606934 D1 DE 69606934 T2 EP 0758661 A2 US 5688876 A	10-02-1997 13-04-2000 19-10-2000 19-02-1997 18-11-1997
US 4129556	A	12-12-1978	CH 602857 A5 CA 1109997 A1 DE 2754535 A1 FR 2373569 A1 GB 1546259 A JP 53073300 A	15-08-1978 29-09-1981 15-06-1978 07-07-1978 23-05-1979 29-06-1978
US 4698401	A	06-10-1987	AT 35548 T AU 556197 B2 AU 3930985 A BR 8504999 A CA 1244990 A1 DE 3563628 D1 DK 434385 A WO 8503513 A1 EP 0154789 A1	15-07-1988 23-10-1986 27-08-1985 21-01-1986 15-11-1988 11-08-1988 25-09-1985 15-08-1985 18-09-1985

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/EP2004/050698

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 4698401	A	EP 0169866 A1	05-02-1986
		ES 8606432 A1	01-10-1986
		FI 853744 A ,B,	27-09-1985
		IE 57889 B1	05-05-1993
		IL 74200 A	30-09-1988
		IN 163158 A1	20-08-1988
		JP 61500071 T	16-01-1986
		JP 63023207 B	16-05-1988
		KR 9200722 B1	21-01-1992
		NO 853823 A	27-09-1985
		NO 161264 B	17-04-1989
		SG 34089 G	22-09-1989

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen  
PCT/EP2004/050698

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES  
IPK 7 C08L63/00 C08G59/50 C08G59/62

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

## B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)  
IPK 7 C08L C08G

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)  
EPO-Internal, WPI Data

## C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	US 2002/019463 A1 (SCHERZER WOLFGANG ET AL) 14. Februar 2002 (2002-02-14) Absätze '0026! - '0032!, '0043!; Ansprüche 1,3	1-17
X	US 2001/034409 A1 (SCHERZER WOLFGANG ET AL) 25. Oktober 2001 (2001-10-25) Absätze '0009! - '0020!, '0025! - '0027!, '0055!, '0059!; Ansprüche 1,6-8	1-17
X	US 6 465 601 B1 (WIESENDANGER ROLF ET AL) 15. Oktober 2002 (2002-10-15) Spalte 1, Zeile 39 - Spalte 2, Zeile 45; Ansprüche 1-3; Beispiel 1; Tabelle 2	1-17

-/--

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann nahellegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

20. August 2004

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

02/09/2004

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde  
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Zeslawski, W

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie°	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	WO 00/01659 A (CIBA SC HOLDING AG) 13. Januar 2000 (2000-01-13) Seite 8, Zeile 12 - Seite 11, Zeile 2; Ansprüche 17,18 -----	1,4,6, 9-17
X	US 5 783 644 A (ANDO KAZUHIKO ET AL) 21. Juli 1998 (1998-07-21) Seite 1, Zeilen 9,10 Spalte 2, Zeile 9 - Spalte 3, Zeile 7 Spalte 11, Zeile 24 - Spalte 13, Zeile 55 Spalte 15, Zeile 26 - Zeile 45; Anspruch 1; Tabellen 1,2,4 -----	1-17
A	US 4 129 556 A (ZONDLER HELMUT ET AL) 12. Dezember 1978 (1978-12-12) das ganze Dokument -----	1-17
A	US 4 698 401 A (KLEIN DIETER H ET AL) 6. Oktober 1987 (1987-10-06) das ganze Dokument -----	1-17

Im Recherchenbericht angeführtes Patentedokument		Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie		Datum der Veröffentlichung
US 2002019463	A1	14-02-2002	EP	1170317 A1	09-01-2002
			JP	2002037862 A	06-02-2002
US 2001034409	A1	25-10-2001	DE	10014655 A1	04-10-2001
			AT	265484 T	15-05-2004
			AU	5828501 A	08-10-2001
			CA	2402454 A1	04-10-2001
			CN	1419573 T	21-05-2003
			DE	60103042 D1	03-06-2004
			WO	0172869 A2	04-10-2001
			EP	1268603 A2	02-01-2003
			JP	2003528952 T	30-09-2003
US 6465601	B1	15-10-2002	AT	235526 T	15-04-2003
			BR	9913665 A	05-06-2001
			CN	1127531 B	12-11-2003
			DE	59904762 D1	30-04-2003
			DK	1114076 T3	07-07-2003
			WO	0015687 A1	23-03-2000
			EP	1114076 A1	11-07-2001
			ES	2193746 T3	01-11-2003
			JP	2002524629 T	06-08-2002
			PT	1114076 T	31-07-2003
WO 0001659	A	13-01-2000	AU	755205 B2	05-12-2002
			AU	4775599 A	24-01-2000
			BR	9911692 A	20-03-2001
			CN	1307557 T	08-08-2001
			DE	69911775 D1	06-11-2003
			DE	69911775 T2	06-05-2004
			WO	0001659 A1	13-01-2000
			EP	1091926 A1	18-04-2001
			ES	2207246 T3	16-05-2004
			JP	2002519480 T	02-07-2002
			US	6262148 B1	17-07-2001
US 5783644	A	21-07-1998	JP	9040759 A	10-02-1997
			DE	69606934 D1	13-04-2000
			DE	69606934 T2	19-10-2000
			EP	0758661 A2	19-02-1997
			US	5688876 A	18-11-1997
US 4129556	A	12-12-1978	CH	602857 A5	15-08-1978
			CA	1109997 A1	29-09-1981
			DE	2754535 A1	15-06-1978
			FR	2373569 A1	07-07-1978
			GB	1546259 A	23-05-1979
			JP	53073300 A	29-06-1978
US 4698401	A	06-10-1987	AT	35548 T	15-07-1988
			AU	556197 B2	23-10-1986
			AU	3930985 A	27-08-1985
			BR	8504999 A	21-01-1986
			CA	1244990 A1	15-11-1988
			DE	3563628 D1	11-08-1988
			DK	434385 A	25-09-1985
			WO	8503513 A1	15-08-1985
			EP	0154789 A1	18-09-1985

## INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2004/050698

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
US 4698401	A	EP 0169866 A1	05-02-1986
		ES 8606432 A1	01-10-1986
		FI 853744 A ,B,	27-09-1985
		IE 57889 B1	05-05-1993
		IL 74200 A	30-09-1988
		IN 163158 A1	20-08-1988
		JP 61500071 T	16-01-1986
		JP 63023207 B	16-05-1988
		KR 9200722 B1	21-01-1992
		NO 853823 A	27-09-1985
		NO 161264 B	17-04-1989
		SG 34089 G	22-09-1989